

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-214195

(43)Date of publication of application : 05.08.1994

(51)Int.CI. G02C 7/00
 C08F220/18
 C08F220/20

(21)Application number : 05-019475

(71)Applicant : TOKYO KEIKAKU:KK

(22)Date of filing : 13.01.1993

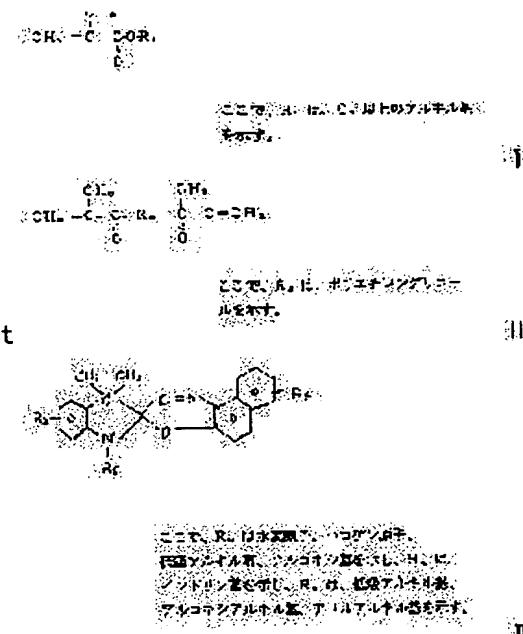
(72)Inventor : HONDA TOMOJI
 KAETSU ISAO

(54) HIGH-DENSITY LIGHT-CONTROLLING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a light-controlling material which can be effectively used for plastic sunglasses or the like having high color developing property against irradiation of UV rays and excellent color erasing rate.

CONSTITUTION: This light-controlling material having high color developing property for UV rays is obtd. by radical casting lynn. of 30-80 pts.wt. of monomers expressed by structural formula I, 20-50 pts.wt. of polyethyleneglycol dimethacrylate as a crosslinking agent expressed by formula II, and 20-50 pts.wt. of monomers copolymerizable with these. In this process, spironaphthooxadine compd. expressed by structural formula III is incorporated by 0.005-2 pts.wt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平6-214195

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G02C 7/00				
C08F220/18	MMF	7242-4J		
220/20	MMV	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-19475
 (22)出願日 平成5年(1993)1月13日

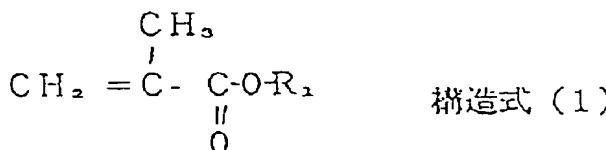
(71)出願人 591131006
 株式会社東京計画
 東京都豊島区東池袋4丁目3番3号
 (72)発明者 本田 智士
 東京都豊島区東池袋4丁目3番3号 株式
 会社東京計画内
 (72)発明者 嘉悦 黽
 大阪府高槻市八幡町1-24
 (74)代理人 弁理士 菊池 武胤

(54)【発明の名称】高濃度調光材料

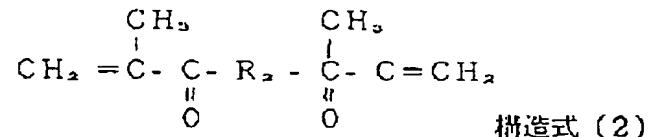
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 プラスチック製でサングラス等に有効に使用される紫外線照射に対して発色の大きい、消色速度に優れた調光材料を提供する。

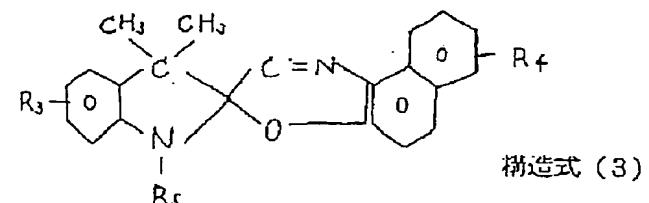
【構成】 構造式1で示される単量体を30~80重量部、構造式2で示される架橋剤 ポリエチレングリコールジメタクリレート20~50重量部、及びこれらと共に重合可能な単量体20~50重量部、とをラジカルキャスト重合成形するに際し、構造式3で示されるスピロナフトオキサジン系化合物を0.005~2重量部を含有させることに依って得られる紫外線により発色の大きい調光材料。



R₂ は、C₆以上のアルキル基



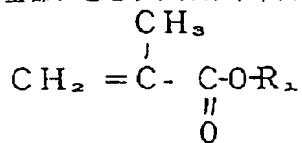
R₂ は、ポリエチレングリコール



R₃ は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基。R₄ は、インドリン基。R₅ は、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリルアルキル基。

【特許請求の範囲】

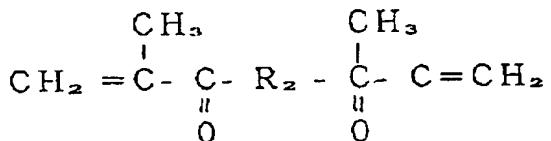
【請求項1】 下記化1〔構造式(1)〕で示される単量体を30~80重量部、下記化2〔構造式(2)〕で示される架橋剤 ポリエチレングリコールジメタクリレート20~50重量部、及びこれらと共重合可能な単量体20~50重量部、とをラジカルキャスト重合成形す



構造式(1)

ここで、 R_1 は、 C_6 以上のアルキル基を示す。

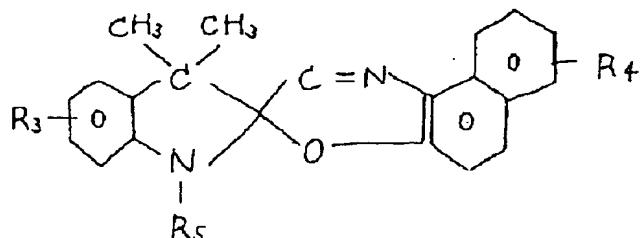
【化2】



構造式(2)

ここで、 R_2 は、ポリエチレングリコールを示す。

【化3】



構造式(3)

ここで、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基を示し、 R_4 は、インドリン基を示し、 R_5 は、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリルアルキル基を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線照射に対して発色濃度の大きい調光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にサングラスとして用いられる透過光量の調節を可能とする調光材料は、ハロゲン化銀を有する硝子から出来ている。この硝子製のサングラスは、

るに際し、下記化3〔構造式(3)〕で示されるスピロナフトオキサジン系化合物を0.005~2重量部を含有させることに依って得られる紫外線により発色の大きい調光材料。

【化1】

比較的光り（紫外線）が当たった時の発色、遮光時の消色速度も早く有用なものである。しかし、硝子製であるため重く、又割れ易く安全性に欠けるため、特に、戸外で使用されるサングラスとしては、適当なものではない。この為、プラスチック製の調光材料が強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、プラス

チック製の調光材料で、紫外線照射に対して発色の大きい消色速度に優れた調光材料は出現していない。この理由は、ハロゲン化銀がプラスチックに安定して均一に分散出来ないこと、また、調光材料としての有機フォトクロミック材料を有効にその機能を発現させる素材が開発されなかった事による。この意味から、サングラス等に有効に使用される紫外線照射に対して発色の大きい、消色速度に優れたプラスチック製の調光材料が強く望まれている。本発明は、以上の要請に応え、プラスチック製でサングラス等に有効に使用される紫外線照射に対して発色の大きい、消色速度に優れた調光材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の長鎖アルキル基を有する下記化5【構造式(1)】で示される単量体を長鎖ポリエチレングリコールを有する下記化6【構造式(2)】で示される架橋剤を主成分とするモノマー混合物に特定の有機フォトクロミック化合物である下記化7【構造式(3)】で示されるスピロナフトオキサジン系化合物を混合して、これをラジカルキャスト重

10

20

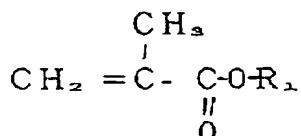
合成形を行うことを特徴とする調光材料である。

【0005】本発明のプラスチック素材は、特定のモノマーのラジカルキャスティング重合によって得られる。キャスティング重合を行う理由は、特定のモノマー中の一成分が二官能性の架橋剤を含んでいる為に、溶融成形出来ないためである。特定の架橋剤を含むことにより、本発明の発色の主原料であるスピロナフトオキサジン系フォトクロミック材料を有効に溶解固定させ、成形物のプラスチック素材から容易に抜けでる(溶出)事がなくなる。その他材料の耐熱性を向上させるためにも有効なものである。

【0006】本発明において用いられるモノマーは、次のような特定の単量体が用いられる。即ち、下記構造式(1)で示される長鎖アルキル基を側鎖に有するメタクリルエステル及び構造式(2)で示される長鎖ポリエチレングリコールを有する二官能メタクリルエステルを主成分とする。

【0007】

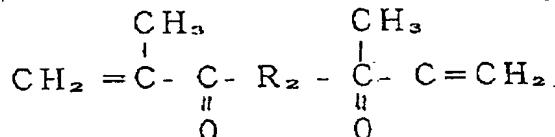
【化4】



構造式(1)

ここで、 R_1 は、 C_6 以上のアルキル基を示す。

【0008】

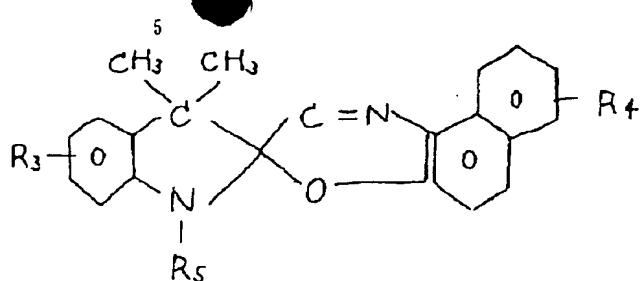


構造式(2)

ここで、 R_2 は、ポリエチレングリコールを示す。

【0009】

40 【化6】



構造式 (3)

ここで、R₃ は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基を示し、R₄ は、インドリン基を示し、R₅ は、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、アリルアルキル基を示す。

【0010】本発明に於て、構造式(1)及び、構造式(2)で長鎖アルキル基及び、ポリエチレングリコール基を有するメタクリルエステルが用いられる理由は、長鎖アルキル基及び、ポリエチレングリコール基によって、本発明の調光材料の素材が部分的に柔なんになり、これに含まれる本発明で用いられる有機フォトクロミック材料分子が自由に動き易く、充分フォトクロミック性能を発揮しやすくなるためである。この為、調光材料が紫外線の照射時に対して俊敏に発色し、また、遮光によって俊敏に消色することが可能になる。この意味から、構造式(1)の化合物の側鎖であるR₁は、C₁以上の中のアルキル基が適当な単量体として用いられる。C₁以下のアルキル基では、材料を充分に柔なんとすることが出来ず、結果として有効な調光機能を発揮できなくなる。特に、好ましくは、C₁以上からC₁₀程度のアルキル基が適当である。C₁₀を超えると柔軟性が大きく組合せに依っては耐熱性が極度に低下するためである。

【0011】次に、構造式(2)の化合物は、ポリエチレングリコールR₂を有する二官能性メタクリルエステルである。この二官能性のメタクリルエステルを必須の成分とする理由は、本発明の調光材料の素材が、部分的に柔なんになり、これに含まれる本発明で用いられる有機フォトクロミック材料分子が、自由に動き易く、充分フォトクロミック性能を発揮しやすくなるためや、本発明で用いられるフォトクロミック材料を有効に溶解固定させ、成形後のプラスチック素材から容易に溶出することを防ぐ為と、架橋することに依って材料の耐熱性を向上させるためである。

【0012】構造式(2)の化合物中のR₂は、本発明では、例えば次のような特定の限定されたポリエチレングリコールが用いられる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールである。これ以上大きいポリエチレングリコールは、本発明では、柔軟性が大きく組合せに依っては耐熱性が極度に低下する

ためである。この範囲のR₂を有する架橋剤を用いることにより、後述のフォトクロミック化合物を安定に樹脂内にとどめるとともに、樹脂の耐熱性を高める点で極めて有効である。

【0013】構造式(1)の具体例としては、一例として次のような化合物を挙げることが出来る。しかしながら、これらは一例であり本発明はこれらに限定されない。構造式(1)の例としてn-ヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノナンメタクリレート、n-デカンメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ウンデカンメタクリレート、等を挙げることが出来る。

【0014】本発明のモノマーは、これら化合物(1)及び(2)の他に、これら化合物(1)及び(2)と共に重合可能な単量体を共重合相手として用いることが出来る。この共重合可能な単量体が用いられる意図は、共重合体の重合速度を調節したり、モノマー粘度をラジカルキャスティング重合に適した粘度に調節したり、又、成形性を調整したり、樹脂の屈折率を調整する等、種々の目的のために使用される。具体的なこれら第3成分としての単量体の例としては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、等の各種メタクリルエステル、ステレン、クロルステレン、プロモステレン、α-メチルステレン、ジビニルベンゼン、等の各種ビニル化合物等である。これらはほんの一例であり、本発明は、これらのみに限定されない。

【0015】次に、本発明で用いられるモノマー成分としての化合物(1)及び(2)、及び第3成分の割合は、化合物(1)30～80重量部、化合物(2)20～50重量部、第3成分20～50重量部、が適当な範囲として用いられる。化合物(1)の単量体が30重量

部未満であると、フォトクロミック材料が充分なその発色、消色機能を発揮出来ず、発色、消色機能が遅くなるだけでなく、発色濃度を大きくすることが出来ない。又、80重量部を超えると発色、消色速度は良好であるが、樹脂が柔なんになり過ぎ、耐熱性が不足し、実用に向くサングラス等にならない場合があるためである。次に、化合物(2)の使用が20重量部未満であると、架橋効果に乏しく、フォトクロミック材料の溶出を容易にするだけでなく、樹脂の耐熱性も低下する。又、50重量部を超えると、架橋効果が大きくなり、フォトクロミック材料の発色、消色機能を低下させ、発色、消色速度の遅い材料となる。又、第3成分のモノマーは、その使用目的によって20～50重量部の範囲で使用することにより、良好な調光材料とすることが出来る。

【0016】以上の理由により、本発明の調光材料のモノマー原料は、化合物(1)で示される単量体が30～80重量部、化合物(2)で示される架橋剤20～50重量部、第3成分の単量体20～50重量部、が適当な組成として用いることが可能である。

【0017】次に、本発明で上記モノマーに溶解使用されるフォトクロミック材料について述べる。本発明で用いられる有機フォトクロミック材料は、構造式(3)で示されるスピロナフトオキサジン系化合物である。これらのナフタレン環にインドリン基が置換基として結合したスピロナフトオキサジン系化合物は、本発明の特定の樹脂中では、光の照射、及び光の除去によって、発色、消色の繰り返し変化、即ち調光機能が長期間安定に発揮される。又、本発明の特定の樹脂中では、きわめて安定であり、長期に渡って溶出することが無い。更に、構造式(3)で示されるインドリン基が置換基として結合したスピロナフトオキサジン系化合物は、本発明の特定の樹脂中では、極めて発色濃度を大きくすることが可能なことも大きな特徴である。置換基としてのインドリン基は、ナフタレン環への置換位置は、本発明では、特に限定はない。

【0018】上記構造式(3)で示されるスピロナフトオキサジン系化合物の具体的な一例を示すと、1, 3, 3-トリメチル-5'-インドリノスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オキサジン]、1, 3, 3-トリメチル-9'-インドリノスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オキサジン]、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチル-5'-インドリノスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オキサジン]、1, 3, 3, 5-テトラメチル-5'-インドリノ-9'-メトキシスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オキサジン]、1-(p-クロロベンジル)-3, 3-ジメチル-5'-インドリノスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オ

キサジン]、1-イソプロピル-3, 3, 5-トリメチル-9'-インドリノスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オキサジン]、等を例として述べることが出来るが、本発明ではこれらのみに限定されない。

【0019】次に、これら構造式(3)で示されるスピロナフトオキサジン系化合物の使用量は、本発明においては、樹脂100重量部あたり0.005～2.0重量部が用いられる。0.005重量部に満たないと、発色濃度が低く、有効な調光材料とならない。又、2.0重量部を超えても大幅な発色の増加が期待できないだけでなく、遮光時の消色速度が遅くなる傾向があるので、本発明では、0.005～2.0重量部、更に好ましくは、0.01～1.5重量部が採用される。

【0020】次に、本発明の調光材料の具体的な製造方法を述べる。前述した様に、本発明の樹脂は、ラジカルキャスティング重合によって得られる。先ず、本発明の範囲内の特定のモノマー組成に、これに特定量のスピロナフトオキサジン系化合物を溶解混合し、更に、ラジカル重合開始剤を添加して均一なモノマー溶液を作製する。このモノマー溶液を硝子製、各種のプラスチック製、または、金属製で出来た型(モールド)の中に注入し、室温もしくは、加温下にラジカル重合を開始させ、目的とする形状に成形された調光材料を得ることが出来る。ラジカル重合開始剤は、特に限定はなく通常、ラジカル重合に用いられる開始剤を使用することが出来る。又、重合温度は、室温から120℃程度の範囲の温度が一般に使用される。

【0021】この様にして得られた成形物は、そのままサングラス等として使用することもできるが、用途によって切削、研磨などの手段を施して各種の調光材料とすることも可能である。又、染色、ハードコート、反射防止コート等を施すことも有力な手段である。この様にして得られた本発明の調光材料は、従来の硝子製の調光材料と比べ格段に軽く、安全であり、又、調光機能(特に、発色濃度)に優れた調光材料を提供するものである。次に、実施例で更に、説明を加える。

【0022】実施例(1)

2-エチルヘキシルメタクリレート	55重量部
エチレングリコールジメタクリレート	20重量部
メチルメタクリレート	25重量部

を良く混合し、これに、下記化7[構造式(3-1)]で表される1, 3, 3-トリメチル-5'-インドリノスピロ[インドリン-2, 3'- (3H) ナフト[2, 1-b] (1, 4) オキサジン]、0.12重量部を完全に溶解させた。

【0023】

【化7】

